

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06287506 A**

(43) Date of publication of application: **11 . 10 . 94**

(51) Int. Cl. **C09D133/14**

(21) Application number: **05316685**

(22) Date of filing: **16 . 12 . 93**

(30) Priority: **08 . 02 . 93 JP 05 20037**

(71) Applicant: **HITACHI CHEM CO LTD**

(72) Inventor: **AIZU KAZUO
YOSHIDA TERUO**

(54) **WATER-BASED RESIN COMPOSITION FOR
COATING AND COATING COMPOSITION**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a water based resin composition giving a coating film which is excellent in flexibility, metallic feeling, impact resistance, water resistance, etc., and has a good balance among such various properties.

CONSTITUTION: This resin composition comprises a

water-soluble acrylic resin having a hydroxyl value of 40-100, an acid value of 5-40, a glass transition temp. of -40 to 10°C, and a number-average mol.wt. of 3,000-15,000 and having a polyoxyethylene bond and a hydroxyl group in the same molecule and an emulsion of a hydroxylated acrylic resin having a hydroxyl value of 40-100, an acid value of 1-30, and a glass transition temp. of -40 to 10°C.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-287506

(43)公開日 平成6年(1994)10月11日

(51)Int.Cl.⁵
C 0 9 D 133/14

識別記号
P G E

庁内整理番号
7921-4 J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平5-316685

(22)出願日 平成5年(1993)12月16日

(31)優先権主張番号 特願平5-20037

(32)優先日 平5(1993)2月8日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72)発明者 会津 和郎

茨城県鹿島郡波崎町大字砂山五番宅 日立
化成工業株式会社鹿島工場内

(72)発明者 吉田 輝夫

茨城県鹿島郡波崎町大字砂山五番宅 日立
化成工業株式会社鹿島工場内

(74)代理人 弁理士 若林 邦彦

(54)【発明の名称】 水性被覆用樹脂組成物及び塗料

(57)【要約】

【構成】 (A) 水酸基価40~100、酸価5~4

0、ガラス転移点-40~10℃、数平均分子量3,000~15,000の同一分子内にポリオキシエチレン結合及び水酸基を併せ有する水溶性アクリル樹脂、並びに(B)水酸基価40~100、酸価1~30、ガラス転移点-40~10℃の水酸基を有するアクリル樹脂エマルジョンを含有してなる水性被覆用樹脂組成物。

【効果】 可とう性、メタリック感、耐衝撃性、耐水性等に優れた全体としてバランスの良い塗膜特性を示す。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 水酸基価 40~100、酸価 5~40、ガラス転移点-40~10℃、数平均分子量 3,000~15,000 の同一分子内にポリオキシエチレン結合及び水酸基を併せ有する水溶性アクリル樹脂、並びに (B) 水酸基価 40~100、酸価 1~30、ガラス転移点-40~10℃の水酸基を有するアクリル樹脂エマルジョンを含有してなる水性被覆用樹脂組成物。

【請求項 2】 (A) 成分と (B) 成分の比率が、固形分重量比で (A)/(B)=90/10~15/85 である請求項 1 記載の水性被覆用樹脂組成物。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 記載の水性被覆用樹脂組成物と、硬化剤としてアミノ樹脂を組み合わせる塗料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、自動車用塗料等に適用した水性被覆用樹脂組成物及び塗料に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、合成樹脂の進歩と用途開発に伴って、各種自動車部品等はポリウレタン樹脂、ポリカーボネート、ナイロン樹脂、ABS樹脂、ポリエステル樹脂等のプラスチック材料にとってかわられてきている。特に、自動車業界においては、従来の鋼板をプラスチック材料に置き換えることによって、車体の軽量化や衝撃エネルギーの吸収が可能となり、また、錆の発生がないので、プラスチック材料への転換が積極的に進められている。更に、地球環境、安全、衛生などの観点から塗料の無公害化も積極的に進められており、これに伴って、高度な品質の水性塗料が要求されている。

【0003】 水性塗料の塗膜性能として、耐水性、可とう性、耐衝撃性などが要求されているが、従来の水溶性アクリル樹脂等の水性塗料においては、これらの性能がすべてにわたって優れているものはなく、高度な要求性能に対応できていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は以上の背景のもとになされたもので、本発明者らはポリオキシエチレン結合及び水酸基を併せ有する水溶性アクリル樹脂と水酸基を有するアクリル樹脂エマルジョンを併用することにより、塗膜の耐水性、可とう性、耐衝撃性等の優れた塗料が得られることを見出し、本発明に至った。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、(A) 水酸基価 40~100、酸価 5~40、ガラス転移点-40~10℃、数平均分子量 3,000~15,000 の同一分子内にポリオキシエチレン結合及び水酸基を併せ有する水溶性アクリル樹脂、並びに (B) 水酸基価 40~100、酸価 1~30、ガラス転移点-40~10℃の水酸基を有するアクリル樹脂エマルジョンを含有してなる

水性被覆用樹脂組成物及びこれを用いた塗料に関する。

【0006】 本発明における (A) 成分の水溶性アクリル樹脂は、水酸基価が 40~100 である。ここで水酸基価が 40 未満では反応点が少なく、反応が不充分になり本発明の目的を達成することができない。一方、水酸基価が 100 を超えると、得られる塗膜の耐水性等が低下する。また、(A) 成分は、酸価が 5~40 である。ここで酸価が 5 未満では、アクリル樹脂の水に対する溶解性が低下し、40 を超えると組成物の安定性が低下する。また、(A) 成分は、ガラス転移点が-40~10℃である。ここでガラス転移点が-40℃より低い場合には、塗膜の物理的強度、耐久性に難点があり、10℃より高い場合には、塗膜の硬度が増し、低温における可とう性が低下する。さらに、(A) 成分は数平均分子量が 3,000~15,000 である。ここで数平均分子量が 3000 未満では、塗膜の物理的強度、耐久性等が低下し、15000 を超えると塗膜の外観が悪くなる。なお数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法による標準ポリスチレン換算値である。

【0007】 (A) 成分の水溶性アクリル樹脂は、次のような不飽和単量体から製造される。

1. 水酸基含有アクリル系単量体として、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、ラクトン変性 2-ヒドロキシエチルアクリレート、ラクトン変性 2-ヒドロキシエチルメタクリレートなどのヒドロキシル基含有不飽和単量体。

2. アクリル酸又はメタクリル酸のアルキルエステルとして、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ラウリルなど。

3. α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸として、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸など。

4. ポリオキシエチレン結合含有ビニル系単量体として、ヒドロキシポリエチレングリコールモノメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレートなど。

5. ビニル芳香族化合物として、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、p-クロロスチレン、ビニルピリジンなど。

これらの不飽和単量体は、水酸基含有アクリル単量体、 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸及びポリオキシエ

チレン結合含有ビニル系単量体を必須成分とし、必要に応じアクリル酸又はメタクリル酸のアルキルエステルなどを併用し、所望の樹脂物性に応じて、その種類、配合比を適宜選択して使用することができる。なお、ポリオキシエチレン結合含有ビニル系単量体は、全単量体に対し、1～10重量%用いるのが水に対する溶解性及び耐水性の点から好ましい。

【0008】本発明の水溶性アクリル樹脂(A)の製造は、公知の方法に従い、例えば溶液重合法、乳化重合法、懸濁重合法を用いて行うこともできるが、溶液重合に従って行うことが好ましい。一般的には、単量体成分を適当な溶媒中で、重合開始剤、例えばアゾ系化合物、パーオキサイド化合物等のラジカル重合用のラジカル開始剤の存在下に、好ましくは60～140℃の反応温度において、好ましくは4～10時間反応させ、アミンで中和をして目的の水溶性アクリル樹脂を得ることができる。

【0009】(B)成分のアクリル樹脂エマルジョンは、水酸基価が40～100である。水酸基価が40未満では反応点が少なく、反応が不十分になり本発明の目的を達成することができない。一方、水酸基価が100を超えると得られる塗膜の耐水性等が低下する。また、(B)成分は、酸価が1～30である。酸価が1未満では安定なエマルジョンが得にくく、30を超えるとポリマーの親水性が高くなるため、エマルジョンが高粘度となり、また塗膜の耐水性が低下する。さらに、(B)成分は、ガラス転移点が-40～10℃である。ガラス転移点が-40℃より低い場合には、塗膜の物理的強度、耐久性に難点があり、10℃より高い場合には、塗膜の硬度が増し、低温における可とう性が低下する。

【0010】(B)成分のアクリル樹脂エマルジョンは、次のような不飽和単量体から製造される。

1. 水酸基含有アクリル系単量体として、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、ラクトン変性2-ヒドロキシエチルアクリレート、ラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリレートなどのヒドロキシル基含有エチレン性不飽和単量体。

2. アクリル酸又はメタクリル酸のアルキルエステルとして、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ラウリルなど。

3. α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸として、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレ

イン酸、無水マレイン酸、フマル酸など。

4. ビニル芳香族化合物として、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、p-クロロスチレン、ビニルピリジンなど。

5. その他のビニル化合物として、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、ジビニルベンゼン、トリメチロールプロパントリアクリレートなど。

これらの不飽和単量体は、水酸基含有アクリル単量体及び α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸単量体を必須成分とし、必要に応じアクリル酸又はメタクリル酸のアルキルエステル、その他のビニル化合物などを併用し、所望の樹脂物性に応じて、その種類、配合比を適宜選択して使用することができる。

【0011】また、分子量調整のための連鎖移動剤として、メチルメルカプタン、エチルメルカプタン、イソプロピルメルカプタン、ブチルメルカプタン、ペンチルメルカプタン、ヘキシルメルカプタン、オクチルメルカプタン、デシルメルカプタン、ウンデシルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、 α -ドデシルメルカプタンなどを用いることが好ましい。本発明のアクリル樹脂エマルジョンに含まれる共重合体の製造は、公知の方法に従い、例えば溶液重合法、乳化重合法、懸濁重合法を用いて行うことができるが、乳化重合に従って行うことが好ましい。一般的には単量体を界面活性剤のような分散安定剤の存在下で、重合開始剤、例えば過硫酸アンモニウム等のラジカル重合用のラジカル開始剤の存在下に、好ましくは60～95℃の反応温度において、好ましくは4～8時間反応させ、三次元架橋し、アミンで中和して目的のアクリル樹脂エマルジョンを得ることができる。得られるアクリル樹脂エマルジョン中の微粒子の粒子径は、50～200nmが好ましい。

【0012】前記(A)、(B)成分は、次のように配合されるのが好ましい。前記(A)成分/(B)成分の比率は固形分重量比で90/10～15/85であるのが好ましい。(A)成分に対して(B)成分が少なすぎると塗膜への可とう性付与の効果が小さくなり、多すぎると可とう性は優れるが、塗膜の外観が低下する傾向にある。

【0013】本発明の被覆用樹脂組成物は、硬化剤としてアミノ樹脂と組み合わせて塗料とすることができる。アミノ樹脂としては、メラミン樹脂、グアニン樹脂等が挙げられるが、メラミン樹脂が好ましい。メラミン樹脂としては、水溶性メラミン樹脂を用いることが好ましい。このメラミン樹脂としては、種々のエーテル化したものの例えばメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等の1種又は2種以上を用いて変性されたものを用いることができる。特に、メチルエー

テル化メラミン樹脂が本発明では好適である。硬化剤は、(A)成分及び(B)成分の固形分の総量に対して10~30重量%であることが好ましい。硬化剤が少なすぎると硬化反応が不十分になり、得られる塗膜の耐候性が低下しやすくなり、多すぎると可とう性が低下しやすくなる。

【0014】本発明に係る水性被覆用樹脂組成物及び塗料は、通常、メタノール、イソプロピルアルコール、ブチルセロソルブ、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、N-メチルピロリドン、3-メチル-3-メトキシブタノール等の1種又は2種以上の有機溶剤に溶解され使用に供される。本発明に係る水性被覆用樹脂組成物及び塗料は、自動車用のベースコーティングとして用いることができる。また、必要に応じて通常の顔料分散方法により一般の顔料を配合して塗料とすることができ、本発明に係る水性被覆用樹脂組成物及び塗料は、更にアルミペースト、可塑剤、塗膜強化用樹脂、分散剤、塗面調整剤、流動性調整剤、紫外線安定剤、酸化防止剤、消泡剤、防腐剤、架橋反応促進剤等の各種添加剤を含んでいてもよい。

【0015】本発明に係る水性被覆用樹脂組成物及び塗料は、常用の塗装方法によって塗装することができ、エアスプレー機、エアレススプレー機、静電塗装機、浸漬、ロール塗装機、ハケ等を用いて塗装することができる。本発明に係る熱硬化性の塗料は、加熱により架橋硬化させることが必要であり、一般には、80~140℃で1~30分間加熱硬化するのが好ましい。適当な加熱温度及び時間は基材の熱変形温度を考慮して適宜選択する。本発明に係る水性被覆用樹脂組成物及び塗料は、プラスチック基材、金属基材等の表面にそのまま直接塗装することもできるが、プライマー塗装を施した後に塗装してもよい。

【0016】

【実施例】次に、実施例により本発明を詳述するが、本発明はこれらに限定されるものではない。以下「部」とあるのは「重量部」を意味する。

実施例1~3及び比較例1~2

(1) 水溶性アクリル樹脂(A-1)の合成例(合成例(1))

かきまぜ機、温度計、窒素ガス吹き込み管および還流冷却管を設けた2リットルの四つ口フラスコに、3-メチル-3-メトキシブタノール120部、メタクリル酸メチル15部、アクリル酸ブチル15部、2-ヒドロキシエチルアクリレート6部、メタクリル酸1.5部、メ

キシポリエチレングリコールモノメタクリレート(日本油脂(株)製、商品名ブレンマーPME400)15部を仕込み、105~110℃に昇温する。ついであらかじめ準備されたメタクリル酸メチル73.5部、アクリル酸ブチル126部、2-ヒドロキシエチルアクリレート39部、メタクリル酸9部、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル4.5部、ジ-tert-ブチルパーオキサイド0.3部の混合液を2時間を要して滴下する。滴下終了後140℃まで昇温し、重合率99.9%以上になる迄保温を行い、終点確認後70~75℃に冷却し、トリエチルアミンでpH8.5になるように中和し、イオン交換水450部で希釈してポリオキシエチレン結合及び水酸基を併せ有する水溶性アクリル樹脂(A-1)を得た。得られた水溶性アクリル樹脂(A-1)は、水酸基価75(固形分)、酸価約23(固形分)、ガラス転移点約-10℃及び数平均分子量約12,000(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法による標準ポリスチレン換算値)であった。

【0017】(2)アクリル樹脂エマルジョン(B-1)の合成例(合成例(2))

かきまぜ機、温度計、窒素ガス吹き込み管及び還流冷却管を設けた2リットルの四つ口フラスコに、イオン交換水375部、乳化剤(固形分75%、ニューコール(Newcol)290M、日本乳化剤(株)製)4.0部を仕込み、90~95℃に昇温する。ついであらかじめ準備されたイオン交換水60部、重合開始剤として過硫酸アンモニウム3部、反応性乳化剤(固形分90%、アントックス(antox)MS-60、日本乳化剤(株)製)1.5部の混合液及びメタクリル酸メチル58.5部、アクリル酸ブチル178.5部、2-ヒドロキシエチルアクリレート45部、メタクリル酸9部、ジビニルベンゼン9部、tert-ドデシルメルカプタン0.6部の混合液を2時間を要して滴下する。滴下終了後、重合率が99.9%以上になる迄保温を行い、終点確認後70~75℃に冷却し、トリエチルアミンでpH7.5に調整し、イオン交換水60部と3-メチル-3-メトキシブタノール45部の混合液で希釈して水酸基を有するアクリル樹脂エマルジョン(B-1)を得た。得られたアクリル樹脂エマルジョン(B-1)は、水酸基価75(固形分)、酸価約19.5(固形分)、ガラス転移点約-20℃、平均粒子径130nm(レーザー相関スペクトロスコピー法で測定)であった。

【0018】

【表1】

表 1 特 性

合 成 例	(1) (水溶性アクリル樹脂 (A-1))	(2) (アクリル樹脂エマル ジョン(B-1))
加熱残分 (%)	32.4	35.5
粘 度	26以上 (ガードナー、25℃)	1.23 Pa·s (B型粘度計25℃)
酸価 (固形分)	7.8	7.0
水酸基価 (固形分)	75	75
T _g (℃、計算値)	-10	-20

【0019】 (3) 上記で得られた各アクリル樹脂 (A-1)、(B-1) を表2に示す配合で混合し、水性被

* 覆用樹脂組成物を調整した。

【表2】

表 2 配 合

単位：部

	(A-1) (固形分)	(B-1) (固形分)
実施例1	35	50
実施例2	15	70
実施例3	75	10
比較例1	85	0
比較例2	0	85

【0020】 (4) 水性ベース塗料の製造

前記の水性被覆用樹脂組成物とアルミペースト (昭和アルミパウダー (株) 製、2K-4132) を混合し、混練して顔料をよく分散させた後、硬化剤としてメチルエーテル化メラミン樹脂 (商品名メラミン623、日立化成工業 (株) 製固形分80重量%) を加え、水性塗料を作製した。ここで水性被覆用樹脂組成物とメチルエーテル化メラミン樹脂の比率は固形分重量比で85/15になるように配合し、アルミペーストは固形分総量に対して10重量%になるように配合した。次いで、上記の水性塗料をイソプロピルアルコール/イオン交換水が30/70 (重量比) の混合溶剤で、粘度30秒 (フォードカップ#4、25℃) に希釈調整し、水性ベース塗料とした。

【0021】 (5) 溶剤系クリアー塗料の製造

かきまぜ機、温度計、窒素ガス吹き込み管及び還流冷却管を設けた2リットルの四つ口フラスコに有機溶剤としてソルベツ100 150部、n-ブタノール 50部を仕込み、100~105℃に昇温する。ついであらかじめ準備されたスチレン50部、メタクリル酸ブチル65部、メタクリル酸ラウリル300部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート75部、メタクリル酸10部、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル3. 5部、ジ-tert-ブチルパーオキシド7部の混合液を3時間を要して滴下する。滴下終了後、130℃迄昇温し、重合率99. 9重量%以上になる迄保温を行い、終点確認後冷却した。ついで上記で得られたアクリル樹脂溶液にブロックポリイソシアネート (ヘキサメチレンジイソシアネ

ートをアセト酢酸エチルでブロックしたもの、日本ポリウレタン工業 (株) 商品名DC2753、固形分80重量%) 及びポリオキシテトラメチレングリコール若しくはポリエステルポリオール、ソルベツ100及びn-ブタノールを加え、固形分50重量%のワニスを得た。前記で得たワニスを使用して次の配合でクリアー塗料を作製した。前記で得たワニス100部、n-ブチルエーテル化メラミン樹脂 (商品名、メラミン284A、日立化成工業 (株) 固形分60重量%)、ついでキシレン/ブチルセロソルブ/n-ブタノールが80/10/10 (重量比) の混合溶剤で粘度20秒 (フォードカップ#4、20℃) になるように希釈し、クリアー塗料とした。

【0022】 (6) 試験

塗膜試料の作成

前記で得られた水性ベース塗料と溶剤系クリアー塗料を用いて、下記のように2コート1ベーク方式による塗装を行った。厚さ3mmのRIM (リアクティブ・インジェクション・モールド、ポリウレタン樹脂) 板をトリクロロエタンで脱脂した後、乾燥した基材を用い、その上に一液型ポリウレタンプライマーを、乾燥膜厚が約8μmになるように塗布し、80℃で20分乾燥させ、ついで、水性ベース塗料を25℃の温度で相対湿度が65%の塗装環境で、2ステージで乾燥膜厚が約20μmとなるようにスプレー塗装し、10分間室温に放置した後、80℃の温度で5分間風乾した。室温まで冷却した後、クリアー塗料を乾燥膜厚が約30μmとなるようにスプレー塗装し、10分間室温に放置した後、120℃の温

度で20分間焼付乾燥を行い、更に23℃で24時間放置した。

*【0023】

*【表3】

表 3 実 験 結 果

	メタリック感 ¹⁾	-25℃での屈曲性 ²⁾	耐衝撃性 ³⁾	耐水性 ⁴⁾
実施例1	良	ひび割れ無し	50cm以上	○
実施例2	良	ひび割れ無し	50cm以上	○
実施例3	良	ひび割れ無し	50cm以上	○
比較例1	劣	ひび割れ有り	30cm	○
比較例2	良	ひび割れ無し	50cm以上	×

1) 目視評価

2) -25℃での屈曲性は、-25℃の雰囲気中に4時間放置し、直径40mmの棒を挟んで180°折り曲げ、屈曲部のひび割れの有無を観察した。

3) デュボン式衝撃試験機を用い、撃点径1/2インチ、荷重500gで落下させた時、塗面にフレ目の入らない最大高さ(cm)で示す。

4) 40℃の水に試料を240時間浸漬したあと、塗膜にブリストが発生しているかどうか調べた。

○……ブリストなし、×……ブリストあり

表3から明らかなように、実施例1～3の塗膜は、可とう性(-25℃での屈曲性)に優れ、その他、メタリック感、耐衝撃性及び耐水性の面でバランスよく優れたものである。これに対し、比較例1の塗膜は、可とう性、メタリック感及び耐衝撃性、比較例2は、耐水性の面で実施例1～3の塗膜よりも劣る。

【0024】実施例4～18及び比較例3～5

(1) 水溶性アクリル樹脂(A-2)の合成例

かきまぜ機、温度計、窒素ガス吹き込み管および還流冷却管を設けた2リットルの四つ口フラスコに、3-メチル-3-メトキシブタノール120部、スチレン30部、アクリル酸ブチル15部、メタクリル酸メチル3部、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル9部、メタクリル酸6部、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート3部を仕込み、105～110℃に昇温する。ついで、あらかじめ準備されたスチレン39部、アクリル酸ブチル159部、メタクリル酸メチル3部、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル21部、メタクリル酸4部、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル4.8部、ジ-tert-ブチルパーオキサイド0.6部の混合液を2時間を要して滴下する。滴下終了後140℃まで昇温し、重合率99.9%以上になる迄保温を行い、終点確認後70～75℃に冷却し、トリエチルアミンでpHが約8になるように中和し、イオン交換水450部で希釈してポリオキシエチレン結合及び水酸基を併せ有する水溶性アクリル樹脂(A-2)を得た。得られた水溶性アクリル樹脂(A-2)は、水酸基価43(固形分)、酸価約39(固形分)、ガラス転移点約-10℃及び数平均分子量約11,000(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法による標準ポリスチレン換算値)であった。

20 【0025】

(2) アクリル樹脂エマルジョン(B-2)の合成例
かきまぜ機、温度計、窒素ガス吹き込み管及び還流冷却管を設けた2リットルの四つ口フラスコにイオン交換水360部、乳化剤(モノゲンY100、第一工業製薬(株)製)1.5部を仕込み、85～90℃に昇温する。ついで、重合開始剤として過硫酸アンモニウム1.5部、反応性乳化剤(アントックスMS-60、日本乳化剤(株)製)1.5部、イオン交換水70.5部の混合液及びスチレン61.5部、アクリル酸ブチル195部、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル30部、メタクリル酸13.5部、tert-ドデシルメルカプタン0.6部の混合液を2時間を要して滴下する。滴下終了後、重合率99.9%以上になる迄保温を行い、終点確認後50～60℃に冷却し、トリエチルアミンで中和した後、イオン交換水21部と3-メチル-3-メトキシブタノール30部の混合液で希釈して水酸基を有するアクリルエマルジョン(B-2)を得た。得られたアクリル樹脂エマルジョン(B-2)は、水酸基価43(固形分)、酸価約29(固形分)、ガラス転移点約-20℃、平均粒子径140nm(レーザー相関スペクトロスコピー法で測定)であった。

【0026】

(3) アクリル樹脂エマルジョン(B-3)の合成例
かきまぜ機、温度計、窒素ガス吹き込み管及び還流冷却管を設けた2リットルの四つ口フラスコにイオン交換水420部、反応性乳化剤(アクアロンHS-10、第一工業製薬(株)製)1.5部を仕込み、85～90℃に昇温する。ついでイオン交換水90部、重合開始剤として過硫酸アンモニウム3部の混合液及びスチレン66部、アクリル酸ブチル192部、メタクリル酸2-ヒドロキシエ

チル30部、メタクリル酸9部、ポリエチレングリコールジメタクリレート（新中村化学（株）NKエステル2G）3部の混合液を3時間を要して滴下する。滴下終了後、重合率が99.9%以上になる迄保温を行い、終点確認後50～60℃に冷却し、トリエチルアミンで中和し、イオン交換水24部で希釈して水酸基を有するアクリル樹脂エマルジョン（B-3）を得た。得られたアクリル樹脂エマルジョン（B-3）は、水酸基価43（固形分）、酸価約20（固形分）、ガラス転移点約-19℃、平均粒子径60nmであった。得られたアクリル樹脂（A-2）、（B-2）、（B-3）の特性を表4に示す。

【0027】

【表4】

表 4 特 性

合 成 例	(3) 水溶性アクリル樹脂 (A-2)	(4) アクリル樹脂エマルジョン (B-2)	(5) アクリル樹脂エマルジョン (B-3)
加熱残分 (%)	32.0	38.1	37.2
粘 度	2.6 (ガードナー、25℃)	1.20 Pa·S (B型粘度計、26℃)	1.03 Pa·S (B型粘度計、25℃)
酸 価 (固形分)	39	29	20
水酸基価 (固形分)	43	43	43
T _g (℃、計算値)	-10	-20	-19

上記で得られた各アクリル樹脂（A-2）、（B-2）、（B-3）を表5及び表6に示す配合で混合し、水性被覆用樹脂組成物を調製した。

※【0028】

20 【表5】

※

表 5 配 合

単位：部

	(A-1) (固形分)	(A-2) (固形分)	(B-1) (固形分)	(B-2) (固形分)	(B-3) (固形分)
実施例4	75	—	—	10	—
実施例5	35	—	—	50	—
実施例6	15	—	—	70	—
実施例7	75	—	—	—	10
実施例8	35	—	—	—	50
実施例9	15	—	—	—	70
実施例10	—	75	10	—	—
実施例11	—	35	50	—	—
実施例12	—	15	70	—	—

【0029】

【表6】

表 6 配 合

単位：部

	(A-2) (固形分)	(B-2) (固形分)	(B-3) (固形分)
実施例13	75	10	—
実施例14	35	50	—
実施例15	15	70	—
実施例16	75	—	10
実施例17	35	—	50
実施例18	15	—	70
比較例3	85	—	—
比較例4	—	85	—
比較例5	—	—	85

で用いた水性被覆用樹脂組成物のかわりに表5及び表6
に示すものを用いた他は、前記実施例1～3と同様に塗
料を作製し、試験した。試験結果を表7及び表8に示

* す。

【0031】

* 【表7】

表 7 実 験 結 果

	メタリック感	-25℃での屈曲性	耐衝撃性	耐水性
実施例4	良	ひび割れ無し	50cm以上	○
実施例5	良	ひび割れ無し	50cm以上	○
実施例6	良	ひび割れ無し	50cm以上	○
実施例7	良	ひび割れ無し	50cm以上	○
実施例8	良	ひび割れ無し	50cm以上	○
実施例9	良	ひび割れ無し	50cm以上	○
実施例10	良	ひび割れ無し	50cm以上	○
実施例11	良	ひび割れ無し	50cm以上	○
実施例12	良	ひび割れ無し	50cm以上	○

【0032】

※ ※【表8】

表 8 実 験 結 果

	メタリック感	-25℃での屈曲性	耐衝撃性	耐水性
実施例13	良	ひび割れ無し	50cm以上	○
実施例14	良	ひび割れ無し	50cm以上	○
実施例15	良	ひび割れ無し	50cm以上	○
実施例16	良	ひび割れ無し	50cm以上	○
実施例17	良	ひび割れ無し	50cm以上	○
実施例18	良	ひび割れ無し	50cm以上	○
比較例3	劣	ひび割れ有り	30cm	○
比較例4	良	ひび割れ無し	50cm以上	×
比較例5	劣	ひび割れ無し	50cm以上	○

【0024】

【発明の効果】本発明に係る水性被覆用樹脂組成物及び
塗料は、その塗膜の可とう性が優れ、また、その他の特

性、例えば、メタリック感、耐衝撃性、耐水性も良好
で、全体としてバランスのよい塗膜特性を示す。